

①9 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 32 33 953 A 1**

⑤1 Int. Cl. 3:

C 08 L 77/00

C 08 K 5/34

C 08 K 3/32

⑲1 Aktenzeichen: P 32 33 953.4

⑲2 Anmeldetag: 14. 9. 82

⑲3 Offenlegungstag: 15. 3. 84

⑦1 Anmelder:

Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑦2 Erfinder:

Rombusch, Konrad, Dr.; Maahs, Günther, Dr., 4370
Marl, DE

⑤4 Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit verbesserter Beständigkeit gegen die
Einwirkung von Licht

Gegenstand der Erfindung sind carbonamidgruppenhaltige
Formmassen oder Formkörper mit verbesserter Beständigkeit
gegen die Einwirkung von Licht, die als Stabilisierungsmittel
ein Gemisch enthalten aus

A) 0,01 bis 2,0 Gew.% Ester oder Amine des 2,2,6,6-
Tetramethylpiperidins und

B) 0,01 bis 1,5 Gew.% Alkalisalze der unterphosphorigen
Säure, jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen
Kunststoff. (32 33 953)

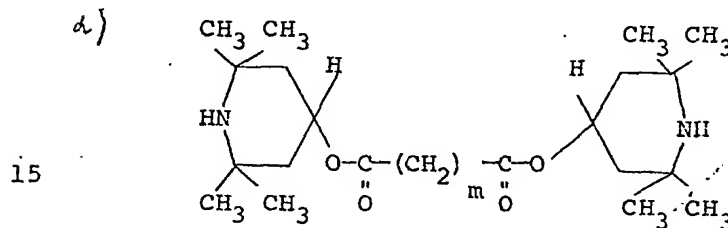
DE 32 33 953 A 1

Patentanspruch:

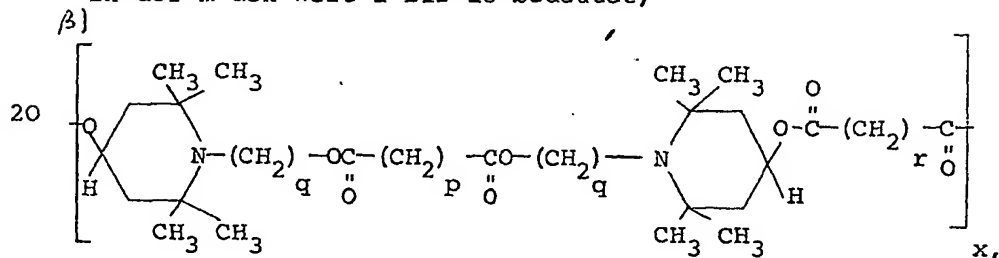
Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit
verbesserter Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht
5 enthaltend als Stabilisierungsmittel

(A)

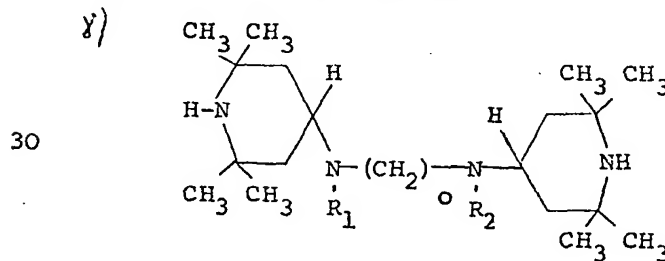
0,01 bis 2,0 Gewichtsprozent Ester oder Amine des
10 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins der allgemeinen Formeln



in der m den Wert 1 bis 18 bedeutet,



25 in der p, q, r die Zahlen 2 bis 6 darstellen und x den
Wert 5 bis 55 annehmen kann,

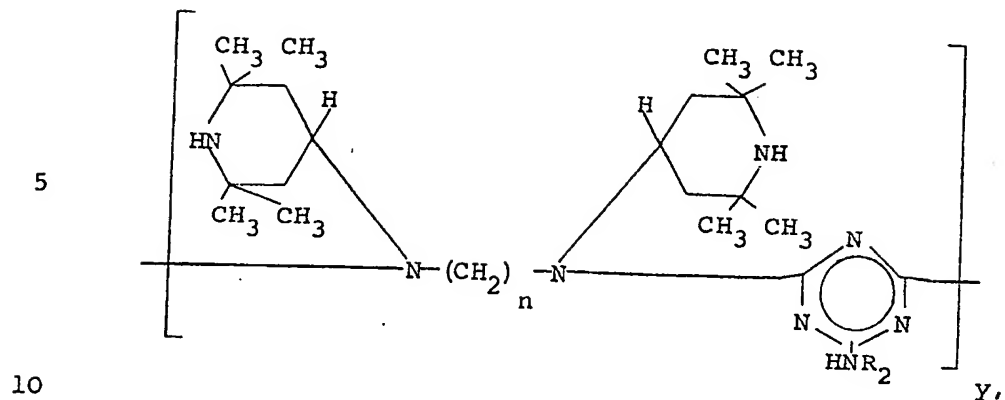


in der o den Wert 1 bis 18 annehmen kann und R₁ und R₂
35 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoffatome
oder Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten,
oder

8)

17-19-02

O.Z. 3831



15 in der n den Wert 2 bis 6 bedeutet, R_2 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und y den Wert 3 bis 17 annehmen kann und

(B)

20 0,01 bis 1,5 Gewichtsprozent Alkalisalze der unterphosphorigen Säure, jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen Kunststoff.

Carbonamidgruppenhaltige Formmassen oder Formkörper mit
verbesserter Beständigkeit gegen die Einwirkung von Licht

Es ist bekannt, daß die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen durch den Einfluß von erhöhter Temperatur, von Sauerstoff und von Licht verschlechtert werden. Als Stabilisierungsmittel für Kunststoffe sind zahlreiche Substanzen bekannt geworden (Thinius, Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen, Band 1 (1969), Seiten 167 bis 634).

Insbesondere gilt dies auch für carbonamidgruppenhaltige Kunststoffe, wie Polyamide, Polyesteramide, Polyetheramide oder Polyetheresteramide.

Zum Stand der Technik verweisen wir hierzu auf "Kunststoff-Handbuch", Band VI, Polyamide (1966), Seiten 455 ff. und Seite 240; beispielsweise seien hier genannt Verbindungen, welche aromatische Hydroxygruppen enthalten, wie z. B. Brenzkatechin und Hydrochinon (US-PS 2 598 163), p-Hydroxybenzoesäureester (US-PS 2 597 163), 2,6-Di-tert.-butyl-4-alkyl-phenol (DE-AS 10 32 679). Ferner Derivate der Quadratsäure (DE-AS 26 38 855, DE-AS 27 30 020). Schließlich ist auch bekannt, daß die vorgenannten, sog. sterisch gehinderten aromatischen Phenole, insbesondere zusammen mit Sauerstoffsäuren des Phosphors, besonders günstige stabilisierende Wirkung besitzen (BE-PS 705 780). Andererseits hat sich gezeigt, daß dies nicht allgemein für Polyamide gültig ist, sondern nur durch Auswahl bestimmter Säuren des Phosphors in Art, Menge und Einarbeitungsverfahren (DE-AS 19 19 021).

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Stabilisatorgemisch bereitzustellen, das bei der Verwendung in carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen sowohl eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Licht ergibt, als auch in seiner

Die Lösung der Aufgabe gelingt mit Hilfe eines in den
5 Patentansprüchen beanspruchten Stabilisatorgemisches.

10 Folgende Verbindungen seien beispielsweise genannt
der Formel α ;
der Dodecandisäurediester von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetra-
methylnpiperidin
der Sebazinsäurediester von 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetra-
15 methylnpiperidin,
der Formel β ;
der Oligoester aus Bernsteinsäure und 4-Hydroxyethyl-
2,2,6,6-tetramethyl-piperidin, $x \sim \emptyset 6,5$ (Molgewicht $\emptyset 3700$)
der Formel γ ;
20 N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl-(4)-hexa-
methyldiamin
N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl-(4)-dodeca-
methyldiamin und
der Formel δ ;
25 Oligomeres Isooctyl-amino-1,3,5-triazin, dessen
Verknüpfung über ein N,N-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-
piperidyl-(4)-hexamethyldiamin erfolgt.
 $y \sim \emptyset 4,5$ (Molgewicht $\emptyset 2690$)
Gruppe B sind Alkalisalze der unterphosphorigen Säure.
30 Als Alkalisalze werden insbesondere die Natriumsalze
eingesetzt, jedoch sind auch Kalium- oder Lithiumsalze
geeignet.

35 Im allgemeinen setzt man von der Gruppe A 0,05 bis 1,5
Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1,0, insbesondere
0,15 bis 0,4 Gewichtsprozent und von Gruppe B 0,01 bis
1,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,75, insbesondere 0,1 bis

0,3 Gewichtsprozent ein, jeweils bezogen auf den carbonamidgruppenhaltigen Kunststoff.

Unter carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen werden
5 verstanden Homo- und Copolyamide von aliphatischen ω -Aminocarbonsäuren bzw. Lactamen, insbesondere solche mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen oder aliphatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diaminen, ferner Polyetheramide, Polyesteramide oder Polyetheresteramide
10 oder auch Gemische dieser Kunststoffe, wobei als Etherkomponente insbesondere α, ω -Dihydroxy-(polytetrahydrofuran) eingesetzt wird.

Die Kunststoffe können neben den erfindungsgemäß ver-
15 wendeten Stabilisator-Mischungen weitere Zusätze, wie Pigmente, Farbstoffe oder Weichmacher oder auch - falls gewünscht - zusätzliche Stabilisatoren oder gegebenenfalls auch Treibmittel enthalten.

20 Die Stabilisierungsmittel gemäß der Erfindung lassen sich auf bekannte Weise den Kunststoffen zufügen. Zum Beispiel können diese vor oder während der Polymerisation bzw. Polykondensation den Monomeren zugegeben werden oder sie können in Kneten oder Strangpressen in die Formmassen
25 eingeknetet werden. Sie können aber auch Lösungen der Kunststoffe zugesetzt werden, aus denen nach Entfernen des Lösungsmittels z. B. Pulver für Überzugsmittel oder Folien hergestellt werden. Die Art der Einarbeitung richtet sich hier in üblicher Weise nach der Art des carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffs, seiner Herstellung oder
30 seiner Verarbeitung. Außerdem können sie bei der Herstellung der Formkörper in die Formmassen eingebracht oder - falls besonders gewünscht - auf die Formkörper in geeigneter Weise, wie z. B. durch Auftrommeln oder
35 Aufsprühen in Form einer Lösung, aufgebracht werden. So ist es möglich, die Stabilisierungsmittel für Kunststoffe einzusetzen. die zur Herstellung von Fasern,

Folien, Platten oder anderen extrudierten oder spritzgegossenen Formkörpern dienen.

- Kunststoffe mit Gehalt an den erfindungsgemäßen
- 5 Mischungen in stabilisierend wirkenden Mengen eignen sich besonders zur Herstellung von Formteilen, die auch bei langandauernder Belichtung, vor allem im Freien, die guten mechanischen Eigenschaften und damit verbunden ihr vorteilhaftes Aussehen nicht einbüßen dürfen.
- 10 Zur Prüfung der Wirksamkeit als Lichtstabilisatoren wurden die zu prüfenden Produkte auf die Kunststoff-Granulate aufgetrommelt und das erhaltene Gemisch in einem Zweischnellenextruder homogenisiert. Die auf
- 15 diese Weise erhaltenen Granulate wurden sodann zu 1 mm starken Platten gepreßt und einer durch Filter dem Sonnenlicht angeglichenen Strahlung ausgesetzt. Die Prüfung erfolgte an abgeschnittenen, ca. 1 x 3 cm großen Plättchen, indem diese in Richtung der unbe-
- 20 strahlten Seite um 90 °C gebogen wurde ("Knicktest"). Notiert wurde die Zeit bis zum Bruch der Plättchen (s. Tabelle).

Die Prüfungen wurden an Polylaurinlactam vorgenommen.

Tabelle

Bei- spiel	Lichtstabilisator	Dosie- rung (Gew.-T.)	Bestrah- lungszeit bis Bruch (h)	zusätzlicher Einsatz von	Dosie- rung +) (Gew.-T.)	Bestrah- lungszeit bis Bruch (h)
1	Oligomeres Iso-octylamino-1,3,5-triazin, dessen Verknüpfung über ein N,N-Bis-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-(4)-hexamethylendiamin erfolgt (Substanz 1)	0,25	452	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	936
2	Diester aus Sebazinsäure und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (Substanz 2)	0,25	520	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	1 133

5

10

15

Tabelle - Fortsetzung

Vgl.- bei- spiel	Lichtstabilisator	Dosie- rung (Gew.-T.)	Bestrah- lungszeit bis Bruch (h)	zusätzlicher Einsatz von	Dosie- rung +) (Gew.-T.)	Bestah- lungszeit bis Bruch (h)
1	N,N'-Bis-(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl)-hexamethylenamin	0,25	102	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	102
2	Octadecyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat	0,25	160	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	160
3	Pentaerythrityl-tetrakis-(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat)	0,25	320	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,2	280

+) Kristallwasser nicht berücksichtigt